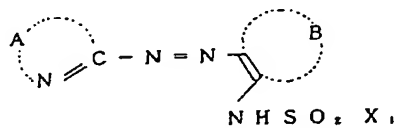
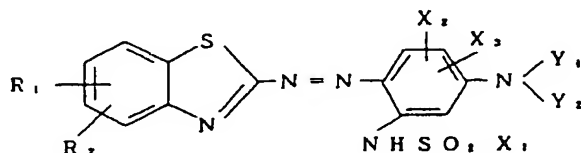


(1) An optical recording medium characterized in that in the optical recording medium comprising a substrate and a recording layer, the recording layer contains a coordination compound prepared by reacting a compound represented by the following general formula with a metal compound.



(In the formula, A and B represent groups of elements necessary to form the respective rings and X_1 represents a benzene ring, a naphthalene ring, or an alkyl group which may have a substituent group, respectively.)

(2) An optical recording medium characterized in that in the optical recording medium as described in claim 1, the recording layer contains a coordination compound prepared by reacting a compound represented by the following general formula with a metal compound.



(In the formula, X_1 represents a benzene ring, a naphthalene ring, or an alkyl group which may have a

substituent group, respectively, X_2 and X_3 represent a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxyl group, or a halogen atom, Y_1 and Y_2 represent an alkyl group which may have a substituent group, and R_1 and R_2 represent a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxyl group, a nitro group, a cyano group, or a halogen atom, respectively.)

⑫ 公開特許公報(A)

平3-268994

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)11月29日

B 41 M 5/26

C 09 B 45/00

G 11 B 7/24

A

7433-4H

7215-5D

8305-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 光学記録体

⑰ 特 願 平2-68966

⑱ 出 願 平2(1990)3月19日

⑲ 発 明 者 前 田 修 一 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内⑲ 発 明 者 黒 瀬 裕 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑰ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

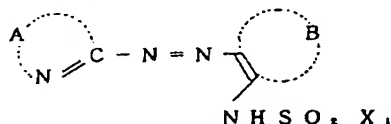
明 細 書

1 発明の名称

光学記録体

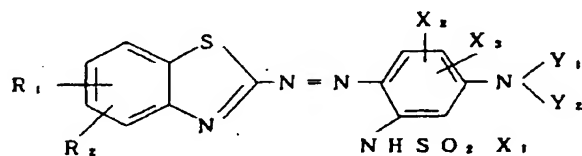
2 特許請求の範囲

(1) 基盤と記録層とからなる光学記録体において、該記録層は下記一般式



(式中A、Bは環を構成するために必要な要素群を表わし、X₁は置換基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環又はアルキル基を表わす。)で示される化合物と金属化合物とを反応させて得られる配位化合物を含有することを特徴とする光学記録体。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の光学記録体において記録層が下記一般式



(式中、X₁は置換基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環又はアルキル基を表わし、X₂、X₃は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子を表わし、Y₁、Y₂は、置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、R₁、R₂は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わす。)で示される化合物と金属化合物とを反応させて得られる配位化合物であることを特徴とする光学記録体。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光学記録および再生方法に関するものである。

レーザー特に半導体レーザーを用いた光学記録は、高密度の情報の記録保存および再生を可能と

するため近年特に開発が望まれている技術である。
〔従来技術〕

光学記録としては、光ディスクが実用化されている。一般に光ディスクは、円形の基体に設けられた薄い記録層に、1 μ 程度に集束したレーザー光を照射し高密度の情報記録を行うものである。

記録は照射されたレーザーエネルギーの吸収により、その箇所に、記録層の、分解、蒸発、融解、熱変形、熱転移等の熱的变化を起こし、それにより起きた光学特性（屈折率、反射率、透過率）の変化によりおこなわれる。

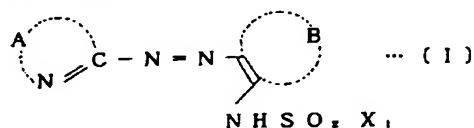
再生は、レーザー光により、変化が起きている部分と起きていない部分との反射率の差を読み取る事により行われる。

従って、記録及び再生を効率良く正確に行うために、光学記録体の記録媒体には、記録時にレーザー光の反射率及び吸収効率が高く、再生時には光学特性の変化が起きた部分と起きていない部分との間の反射率の差が十分大きいことが要求される。

本発明は、上述のような従来の課題を解決しうる新規なアゾ錯体を使用した光学記録媒体の提供を目的としたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意検討を進めた結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、一般式〔I〕



（式中A、Bは環を構成するために必要な要素群を表わし、X₁は置換基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環又はアルキル基を表わす。）
で示される化合物と金属化合物とを反応させて得られる配位化合物を光吸収物質として含有することを特徴とする光学記録体をその要旨とするものである。

かかる本発明の新規なアゾ錯体は、いずれも600～900nm付近の近赤外領域に吸収を有し

このような要求を満たす記録材料としては、種々の無機媒体や有機媒体が提案されている。

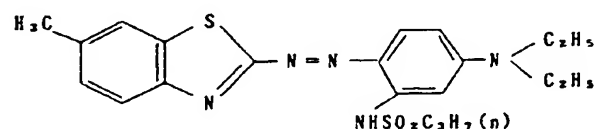
無機材料としてSe、Te、Ge、Sn、Bi、Pb、Sb、Al、Zn、Agなどの元素、その酸化物、他の元素との混合物や化合物の薄膜などがあり、一部は実用化されている。また、有機材料としては、レーザー光を吸収しかつ反射率の高い色素が提案されており、例えば、シアニン系色素、スクアリリウム系色素、ナフトキノン系色素、フタロシアニン系色素等があげられる。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来の有機化合物を使用した光学記録媒体のうち、シアニン系色素、スクアリリウム系色素を使用したものは、耐光性が劣る。また、ナフトキノン系色素を使用したものは、記録層の結晶化がおきやすく、フタロシアニン系色素を使用したものは、反射率が低いと言う欠点を有している。

アゾ化合物を使用した光学記録媒体も種々提案されてきたが、従来のものは記録層の結晶化が起こりやすい、耐光性が劣る等の欠点を有している。

ており、耐光性、保存安定性、耐熱性が良好で、後記するように光学記録体の光吸収物質として非常に有用である。なかでも下記式

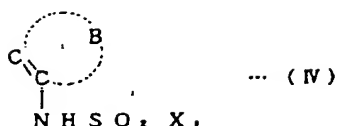


で示されるアゾ化合物とホウフッ化ニッケルとを反応させて得られるアゾ錯体が最も望ましい。

本発明に用いる光吸収物質のアゾ錯体は、一般式〔II〕



（式中、Aは環を構成するために必要な要素群を表わす）で示されるアミノ化合物を公知の方法によりジアゾ化し、一般式〔IV〕



(式中、Bは環を構成するために必要な要素群を表わし、Xは置換基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環およびアルキル基を表わす。)で示されるカップリング成分と反応させることにより合成されるアゾ化合物にテトラヒドロフラン、アセトンなどの有機溶媒中で金属化合物の水溶液を加えることにより得られる。

本発明の光学記録体は、基本的には基板と記録層とから構成されるが、さらに必要に応じて基板上に下引き層を、また記録膜上に金属反射層や保護層を設けることができる。

本発明における基板は、使用するレーザー光に対して透明、不透明のいずれであってもよい。基板の材質としては、ガラス、プラスチック、紙、板状もしくは箔状の金属等の、一般にこの種の記録体に使用される各種の材料を用いることができ

10%以上が望ましい。また、かかる場合の溶媒としては、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エタノール、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、クロロベンゼン、テトラフルオロプロパノール、ジアセトンアルコール、乳酸メチル等各種のものを用いることができる。

なお、基板として、射出成型により製造されたポリカーボネート樹脂基板やメタクリル樹脂基板を用いる場合に好ましい溶媒としては、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール等のふっ素アルコール系溶媒、ジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール系溶媒、乳酸メチル等のヒドロキシエステル系溶媒を挙げることができる。

本発明の光学記録体の記録層は基板の両面に設けてもよいし、片面だけに設けてもよい。

本発明の光学記録体の記録層の上に反射層を設けることにより高い反射率の光学記録媒体を得る

るが、種々の点からしてプラスチックが好ましい。そのプラスチックとしては、たとえばアクリル樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ニトロセルロース、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリサルホン樹脂等が挙げられる。

本発明の光学記録体に於ける光吸収色素を含有する記録層の厚さは、100Å～5μm、好ましくは500Å～3μmである。

本発明におけるかかる記録層を基板面上に成膜する方法としては塗布法が好ましい。塗布による成膜方法としては、光吸収性物質として用いられる本発明のアゾ錯体を、溶媒または溶媒とバインダーとの混合物中に溶解または分散させたものをスピンコートする方法が好ましく、かかるバインダーとしては、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂等を挙げることができる。その際樹脂に対する光吸収性物質の比率は

ことができる。反射層としてはAu、Ag、Cu、Al等の高反射率の金属や金属化合物をもちいることができる。また反射層を設ける方法としては、スパタリング法や真空蒸着法を挙げることができる。本発明の光学記録体に用いる反射層としては保存安定性が良好で反射率の高いAuの薄膜を生産効率の高いスパタリング法により300Åから3000Åの厚さで成膜したものが好ましい。

上記のようにして得られた光学記録体への記録は、基板の両面または片面に設けた記録層1μm程度に集束したレーザー光をあてることにより行う。レーザー光の照射された部分には、記録層に含有される光吸収物質がレーザー光を吸収することにより分解、蒸発、融解、変形等の熱的変化がおきる。

記録された情報の再生はレーザー光により、熱的変化が起きている部分と起きていない部分との反射率の差を読み取ることによりおこなう。

光源としては、He-Neレーザー、Arレーザー、半導体レーザー等の各種のレーザーを用い

ることができる。

半導体レーザーとしては、中心波長830nm、中心波長780nm、そしてそれより短波長のレーザーを使用することができる。

実施例

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、「%」は特に断わらない限り「重量%」である。

実施例 1

2-アミノ-6-メチルベンゾチアゾール3.12g (0.02モル)を98%硫酸10ml中に分散させ、5~10℃でかきまぜながら氷酢酸10mlを加える。さらに5℃以下に冷却し、亜硝酸ナトリウム1.68gと98%硫酸9.5mlとから調整したニトロシル硫酸を加え、30分かきまぜる。次に水25mlを5℃以下で徐々に滴下し、0~5℃で1時間かきまぜる。この反応液を3-ジエチルアミノ-n-プロパンスルホニルアニリド5.40g (0.02モル)をメタノール200

nmであった。

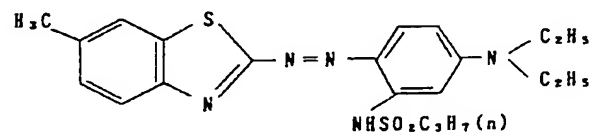
この薄膜の中心波長633nmのHe-Neレーザー光を出力4mW、ビーム径約1.5μmで基板側から入射したところ巾約1.5μm、ビット長約2μmの輪郭の極めて明瞭な孔(ビット)が形成された。かくして情報の記録された光学記録体に、中心波長633nmのHe-Neレーザー光を出力0.5mW、ビーム径約1.5μmで基板側から入射することにより再生し記録した情報が忠実に再生できることを確認した。

この光学記録体にスタンダードキセノンロングライフフェードメーター FAL-25AX型(スガ試験機製)を用いて63℃で基板面からキセノン光を40時間照射したが吸光度の低下は3%以内であった。保存安定性(70℃, 85%RH)も良好であった。

実施例 2

実施例1と同様に合成した表1に示すようなアゾ化合物の金属錯体を実施例1と同様にポリカーボネート基板上に塗布したところ表1に示す様な、

■中に分散させた液の中に、0~5℃で濃アンモニア水(28%)70mlと同時にかくはんしながら滴下する。さらに5℃以下で3時間かくはん後、反応液を濾過、水洗し、下記構造式で示される赤色結晶7.52gを得た。



この化合物0.89g (0.002モル)をテトラヒドロフラン100ml中に溶解させろ過し、得られたろ液にホウフッ化ニッケル40%水溶液3.3gを滴下した。得られた青色の反応液をホウフッ化ナトリウム33%水溶液150g中に滴下し、水200mlを加えた。生成した結晶を濾別乾燥し、青色のNi錯体0.52gを得た。

この化合物の4%オクタフルオロペンタノール溶液を調整し、スピコート(回転数500rpm)により板厚1.2μmのポリカーボネート基板上に塗布した。成膜された薄膜の最大吸収波長は600

最大吸収波長をもつ薄膜を基板上に得た。このようにして得られた薄膜にHe-Neレーザーを用いて書き込みを行なったところ均一かつ明瞭な形状のビットが得られた。耐光性(キセノン光)、保存安定性も良好であった。

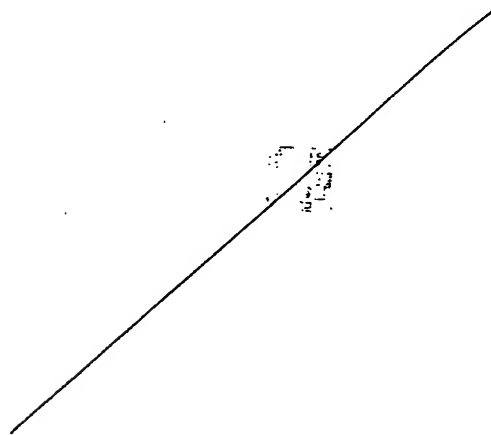


表 1

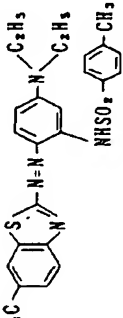
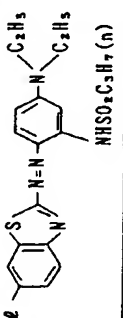
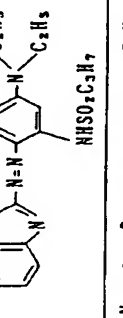
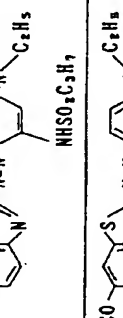
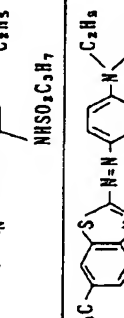
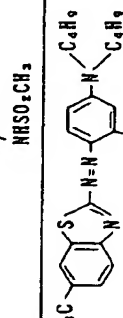
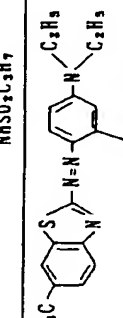

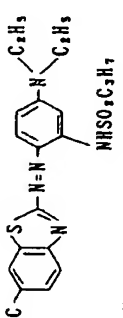
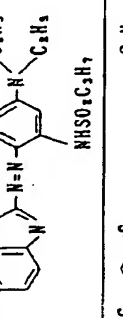
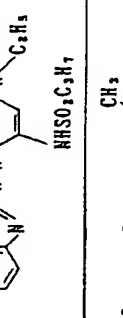
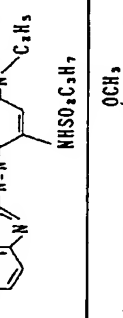
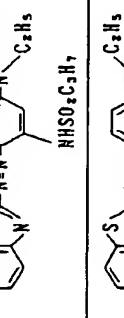
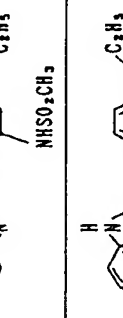
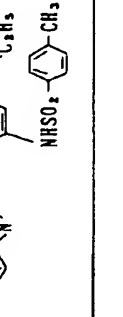
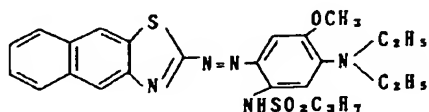
№	アゾ化合物	金属化合物	溶液の最大吸収波長 (nm)
2-1		$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	600
2-2		$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	605
2-3		$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	605
2-4		$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	620
2-5		$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	590
2-6		$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	603
2-7		$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	602
2-8		$\text{Ni}(\text{PF}_6)_2$	600

表 1 (続き)

№	アゾ化合物	金属化合物	溶液の最大吸収波長 (nm)
2-9		NiI_2	600
2-10		$\text{Co}(\text{BF}_4)_2$	585
2-11		$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	610
2-12		$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	610
2-13		$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	612
2-14		$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	600
2-15		$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	585

実施例3

下記式に示すアゾ化合物を実施例1と同様に合成し、 $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ と反応させてアゾ錯体としたのちスピスコートによりポリカーボネート基板上に塗布した。



得られた薄膜の最大吸収波長は、 670 nm であった。この薄膜上にスパタリング法により $\text{Au } 800\text{ Å}$ を成膜し、さらに Au 薄膜の上に紫外線硬化樹脂をスピスコートにより塗布し、紫外線により硬化させた。硬化後の紫外線硬化樹脂層の厚さは $7\text{ }\mu\text{m}$ であった。このようにして得られた反射層と保護層とを有する光学記録体の 780 nm での基板入射の反射率は 73% であった。

この光学記録体に、中心波長 780 nm の半導体レーザー光を出力 10 mW 、ビーム径約 $1\text{ }\mu\text{m}$ で基板側から入射したところ線速度 2 m/sec で

C/N 比 52 dB で記録することができた。

耐光性(キセノン光)、保存安定性も良好であった。

(発明の効果)

本発明の光学記録媒体は、記録層の光吸収物質として新規なアゾ錯体を含有しており、耐光性、保存安定性が極めて良好なばかりでなく、記録再生特性も良好であるという顕著な効果を有するものである。

出願人 三菱化成株式会社
代理人 弁理士 長谷川 一
ほか1名